

DERWENT-ACC-NO: 1989-019700

DERWENT-WEEK: 198903

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsn. for sealing semiconductor devices-
contains inorganic filler and thermoplastic liq. crystal
polymer for improved mechanical strength

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI DENKI KK[MITQ]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0134288 (May 27, 1987)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAINIPC |
|---------------|------------------|----------|-------|---------|
| JP 63295620 A | December 2, 1988 | N/A | 005 | N/A |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|--------------|-----------------|---------------|--------------|
| JP 63295620A | N/A | 1987JP0134288 | May 27, 1987 |

INT-CL (IPC): C08G059/18, C08L063/00 , H01L023/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63295620A

BASIC-ABSTRACT:

Resin compsn. comprises (a) polyfunction epoxy cpd., (b) phenol novolak, (c) inorganic filler and (d) thermoplastic liquid crystal polymer. The content of polymer (d) is 0.1-25 wt.% based on resin compsn.

The polymer (d) includes (i) copolymers from polyethylene terephthalate-p-hydroxybenzoic acid and polyethylene terephthalate, (ii) copolyester from p-acetoxy benzoic acid, terephthalic acid and naphthalene diacetate or (iii) polyester from terephthalic acid, p-oxybenzoic acid and p,p-biphenol.

USE/ADVANTAGE - Semiconductors e.g. IC or LSI are sealed with epoxy resin compsn. Sealed articles have improved mechanical strength and resistance to heat and moisture. The article has little crackings by heat shocks.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION SEAL SEMICONDUCTOR DEVICE CONTAIN
INORGANIC FILL THERMOPLASTIC LIQUID CRYSTAL POLYMER IMPROVE
MECHANICAL STRENGTH

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03 U11

CPI-CODES: A05-A01E2; A05-C01B1; A07-A03; A08-R01; A09-A02A; A12-E04;
A12-E07C; L04-C20A;

EPI-CODES: U11-A07;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1408U; 1527U ; 1694U ; 5085U ; 5087U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0016 0035 0037 0204 0205 0208 0218 0231 1277 1282 3184 1291
1319 1355 1359 1377 1383 1462 1842 1920 2002 2003 2020 2198 2211 2217 2218 2224
2299 2302 2307 2315 2333 2462 2493 2544 2545 25902600 2609 2613 2629 2646 3252
2669 2679 3255 2738 3279

Multipunch Codes: 014 038 04 040 045 062 075 140 143 144 151 155 163 166 169

AN 1989:479540 CAPLUS
 DN 111:79540
 ED Entered STN: 03 Sep 1989
 TI Heat-, humidity-, and thermal shock-resistant epoxy resin compositions for sealing semiconductors
 IN Fujimoto, Takamitsu; Kanegae, Yuzo; Kita, Shuichi; Shinoda, Atsuko; Moriwaki, Norimoto
 PA Mitsubishi Electric Corp., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-18
 ICS C08G059-18; C08G059-62; C08L063-00; H01L023-30
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 37, 76

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|----------------|------|----------|-----------------|--------------|
| PI | JP 63295620 | A2 | 19881202 | JP 1987-134288 | 19870527 <-- |
| PRAI | JP 1987-134288 | | 19870527 | | |

CLASS

| PATENT NO. | CLASS | PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES |
|-------------|-------|---|
| JP 63295620 | ICM | C08G059-18 |
| | ICS | C08G059-18; C08G059-62; C08L063-00; H01L023-30 |
| | IPCI | C08G0059-18 [ICM,4]; C08G0059-18 [ICS,4]; C08G0059-62 [ICS,4]; C08L0063-00 [ICS,4]; H01L0023-30 [ICS,4] <-- |

AB Heat- and thermal shock-resistant compns. for the title use contain polyfunctional epoxy compds., phenolic novolaks, inorg. fillers, and 0.1-25% thermoplastic liquid crystal polymers. (Thus) ESCN 195XL (cresol novolak epoxy resin, epoxy equiv 190-200) 90, a brominated epoxy resin (epoxy equiv 270-300) 10, a phenolic novolak (OH equiv 95-115) 50, powdered fused silica (average particle diameter 3.3 μ m) 350, Ph3P 1, fibrous Ekonol E2000 (I: thermoplastic liquid crystal polymer, length/diameter \geq 20) 1, carbon black 1, carnauba wax 1, Sb2O3 5, and an epoxysilane 1 part were mixed, roll kneaded at 70-100° for 7 min, pelletized, transfer molded at 180° and 80 kg/cm² for 2 min, and postcured at 175° for 8 h to prepare test pieces, which failed after 1100 h in a pressure cooker test (121°, 2 atm) and showed 0 cracks/20 pieces in a thermal shock test (30 s each at 196 and 260°, 15 cycles), compared with 1100 h and 20/20 for controls without I.

ST heat resistance potting epoxy resin; thermal shock resistance epoxy potting; cresol novolak epoxy potting; phenolic novolak hardener epoxy potting; silica filler epoxy potting; liq crystal polymer potting; semiconductor sealing epoxy resin; Ekonol epoxy blend potting

IT Heat-resistant materials
 (epoxy resin-based potting compns., contg thermoplastic liquid crystal polymers, for semiconductors)

IT Potting compositions
 (epoxy resin-based, containing thermoplastic liquid crystal polymers, heat- and thermal shock-resistant, for semiconductors)

IT Polyesters, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (liquid-crystalline, epoxy resin compns. containing, for sealing semiconductors)

IT Liquid crystals
 (thermoplastic polymers, epoxy resin compns. containing, heat- and thermal shock-resistant, for sealing semiconductors)

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (bromine-containing, potting compns. containing, heat- and thermal shock-resistant, for semiconductors)

IT Phenolic resins, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(epoxy, novolak, potting compns. based on, containing thermoplastic liquid crystal polymers, heat- and thermal shock-resistant, for semiconductors)

IT Phenolic resins, uses and miscellaneous

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(novolak, crosslinking agents, epoxy resin compns. containing, for sealing semiconductors)

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(phenolic, novolak, potting compns. based on, containing thermoplastic liquid crystal polymers, heat- and thermal shock-resistant, for semiconductors)

(IT) 25822-54-2, Rodrun LC 3000 81843-52-9, Vectra A950 88024-89-9, Ekonol E2000 111214-17-6, Ekonol E6000 122177-73-5, EPE 100 122177-74-6, EPE 240

RL: USES (Uses)

(epoxy resin compns. containing, for sealing semiconductors)

IT 60676-86-0, Fused silica

RL: USES (Uses)

(fillers, epoxy resin compns. containing, for sealing semiconductors)

IT 96231-83-3, ESCN 195XL

RL: USES (Uses)

(potting compns. based on, heat- and thermal shock-resistant, for semiconductors)

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-295620

⑤ Int. Cl.⁴C 08 G 59/18
59/62

識別記号

N J M
N J X
N J S

庁内整理番号

A-6609-4J
B-6609-4J
6609-4J ※審査請求 未請求

④ 公開 昭和63年(1988)12月2日

発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 半導体封止用エポキシ樹脂組成物

⑮ 特 願 昭62-134288

⑯ 出 願 昭62(1987)5月27日

⑰ 発 明 者 藤 本 隆 光 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内⑱ 発 明 者 鐘 ケ 江 裕 三 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内⑲ 発 明 者 喜 多 修 市 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内⑳ 発 明 者 信 田 ア ツ コ 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内

㉑ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

半導体封止用エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 多官能エポキシ化合物、フェノールノボラック樹脂、無機質充填剤および熱可塑性液晶ポリマーを含有した樹脂組成物であり、該樹脂組成物に対して熱可塑性液晶ポリマーを0.1~25重量%含有させたことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熱可塑性液晶ポリマーを配合してなる耐熱衝撃性、耐熱性および耐湿性に優れた新規な半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関する。

〔従来の技術およびその問題点〕

現在IC、LSIなどの半導体素子をシリコン樹脂またはエポキシ樹脂などを用いて封止する樹脂封止法が広く採用され、これらのなかでもエポキ

シ樹脂は比較的優れた気密性を与え、かつ安価であることから半導体封止用樹脂として汎用されている。

しかしながら、IC、LSIの実装方法の多用化により樹脂封止パッケージは小型化および薄型化される傾向にあり、従来のエポキシ系樹脂を用いて小型化および薄型化されたパッケージを作製したばあい、エポキシ系樹脂の機械強度が低いため、半田のなかにディップした後に封止樹脂にクラックが発生する。そこでこのクラックを防ぐためにエポキシマトリックス中にゴム成分を分散せたり(たとえば特開昭62-22824号公報など)、線膨張係数を小さくするために無機充填剤の添加量を増大せしめるなどの方法が検討されている。

前記ゴム成分をエポキシマトリックス中に分散させる方法を採用したばあい、封止樹脂が半田のなかにディップさせることにより誘起する応力を低減せしめ、クラック発生が低減するという効果はあるが、封止樹脂の機械強度が低下するので長期間にわたる信頼性の低下やICのアセンブリ工程

におけるパッケージクラックの発生などの不都合が生じる。

一方、無機充填剤の添加量を増大し膨張係数を低減せしめるには、該無機充填剤の添加量は80%（重量%、以下同様）以上必要であるが、このばあい樹脂組成物の溶融粘度が増大して流動性が著しく低下し、素子を封止する際にさらに高圧成形が必要となる。また、溶融粘度の増大により成形時に金線流れや断線が生じ、好ましくない状態を生じる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明はかかる問題点を解決するためになされたもので、封止樹脂の機械強度を高めることにより、半田のなかにディップした後であってもパッケージに損傷を与えない耐熱性、耐湿性などに優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物をうることを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は多官能エポキシ化合物、フェノールノボラック樹脂、無機質充てん剤および熱可塑性液

樹脂のOH当量が0.8～1.2当量であるのが好ましい。該多官能エポキシ化合物のエポキシ基1当量に対してフェノールノボラック樹脂のOH当量が0.8未満であるばあい、組成物のガラス転移温度が低くなって、耐湿性や耐熱性が低下し、またOH当量が1.2をこえるばあい、硬化物中にフェノールノボラック樹脂が未反応物として多く残り、耐湿性や耐熱性が低下するようになる。

さらにこれらのエポキシ樹脂とともに必要に応じて臭素化ノボラック系エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂を併用してもよい。このばあい、これらのエポキシ樹脂の使用量は多官能エポキシ樹脂100重量部に対して50重量部以下であるのが好ましい。

本発明に用いられるフェノールノボラック樹脂とは、たとえばフェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、レゾルシンなどのフェノール系化合物とホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドを酸性触媒下で縮合反応させることによりえられたものであり、未反応モノマー

呂ポリマーを含有した樹脂組成物であり、該樹脂組成物に対して熱可塑性液晶ポリマーを0.1～25重量%含有させたことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関する。

〔実施例〕

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、多官能エポキシ化合物、フェノールノボラック樹脂、無機質充てん剤および熱可塑性液晶ポリマーからなる。

本発明に用いられる多官能エポキシ化合物としては、たとえばノボラック系エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環族系エポキシ樹脂など種々のタイプのエポキシ樹脂があげられるが、これらのなかでもノボラック系エポキシ樹脂は高温特性に優れているので好ましい。なお、これらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

該多官能エポキシ化合物とフェノールノボラック樹脂の配合割合は、該多官能エポキシ化合物のエポキシ基1当量あたりフェノールノボラック樹

はえられたフェノールノボラック樹脂中、0.5%以下であるのが好ましい。

本発明に用いられる無機質充てん剤としては、たとえば結晶性シリカ粉、溶融シリカ粉、アルミナ粉、タルク、石英ガラス粉、炭酸カルシウム粉、ガラス繊維などがあげられる。これら無機質充てん剤は組成物中に20～80%含有されるのが好ましい。20%未満では線膨張係数および硬化収縮を低下させる効果が小さくなり、また80%をこえると流動性が低下し、作業性が低下する傾向にあるので、20～80%の範囲内で要求特性に応じて配合量を適宜選択するのが好ましい。

本発明に用いられる熱可塑性液晶ポリマーとしては、たとえばポリエチレンテレフタレート-P'-ハイドロキシ安息香酸とポリエチレンテレフタレートとの共重合体、P-アセトキシ安息香酸、テレフタル酸、ナフタレンジアセテートなどを溶融重合させたコポリエステル、テレフタル酸とP-オキシ安息香酸とp,p'-ビフェノールからなるポリエステルなどがあり、公知または市販されている熱

可塑性を示す液晶ポリマーを用いることができる。

前記熱可塑性液晶ポリマーは、熔融型液晶ポリマーであり、これらの繊維状のものやペレット状のものが用いられるが、好適には繊維径 d 、繊維長 l としたとき、 $l/d=20$ 以上のものである。

前記熱可塑性液晶ポリマーは樹脂組成物に対して0.1~25%含有させなければならず、含有率が0.1%未満では機械強度を向上させる効果が小さくなり、また25%をこえるばあい、えられる組成物の流動性が低下し、作業性が低下して実用に適しない。

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は多官能エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、無機質充てん剤および熱可塑性液晶ポリマーを必須成分とするが、必要に応じてカーボンブラックなどの着色剤、カルナウバワックス、ポリエチレンワックスなどの離型剤や三酸化アンチモンなどの阻燃剤、アグリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのカップリング剤、1,8-ツアザピシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリフェニルホス

フィンなどの種々の硬化促進剤、シリコーンゴム、フッ素ゴムなどのゴム成分を該組成物中の含有量が10%をこえない範囲で添加してもよい。

また本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、一般に使用されている公知の混合装置、たとえばローラー、ニーダ、ライカイ機、ヘンシェルミキサー(勝三井三池製作所製)などを用いて容易に調製することができる。

以下、実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例1~6および比較例1~3

第1表に示す組成となるように多官能エポキシ化合物、フェノールノボラック樹脂、無機質充てん剤、ヘンシェルミキサーで繊維状に粉碎した熱可塑性液晶ポリマー(繊維径 d 、繊維長 l のとき $l/d=20$ 以上)および他の成分を調製し、70~100℃の熱ローラーで7分間混練したのち、直径45mm、高さ20~35mmのタブレットを、かさ密度が1.4~1.7となるようプレスを用いて形成した。

つぎにえられたタブレットに温度180℃、圧力80kg/cm²を2分間加えてトランスファ成形し、耐湿信頼性評価用モニターチップおよび各種評価用試片を作製した。つぎにえられた各種評価用試片に温度175℃で8時間で後硬化を施した。

つぎにえられた各種評価用試片を用いて曲げ弾性率、曲げ強度、線膨張係数、ガラス転移温度および流動性を測定した。その結果を第2表に示す。

[以下余白]

第2表

| 物性 | 実施例番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 比較例 | 1 | 2 | 3 |
|---|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|---|---|
| 曲げ弾性率 ^{*12} [kg/mm ²] | | 1450 | 1470 | 1450 | 1210 | 1450 | 1250 | 1500 | 1200 | - | - |
| 曲げ強度 ^{*12} [kg/mm ²] | | 17.0 | 17.5 | 17.0 | 15.0 | 17.0 | 15.0 | 15.0 | 10 | - | - |
| 衝撃強度 ^{*13} [×10 ⁻⁵ /℃] | | 2.0 | 1.8 | 1.6 | 1.6 | 1.8 | 1.6 | 2.2 | 1.9 | - | - |
| ガラス転移温度 ^{*14} [℃] | | 176 | 177 | 175 | 175 | 176 | 175 | 176 | 170 | - | - |
| 流動性 ^{*15} (スライラ ルフロー) (cm) | | 72 | 60 | 65 | 65 | 67 | 65 | 75 | 65 | - | - |

〔注〕^{*12}: JIS K 6911に準じてインストロンを用いて測定した。
^{*13}: IMA (パーキンエルマー社製) により5℃/minの昇温速度で測定した。
^{*14}: スベクトロメーター (レオメトリックス社製) を用いて1位における損失
^{*15}: スライラルフローは180℃、2分間成形後の値を求めた。

第1表

| 実施例番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 比較例 | 1 | 2 | 3 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| エポキシ樹脂 組成物の組成 (重量%) | 90 | 90 | 90 | 60 | 60 | 60 | 90 | 90 | 60 | 60 |
| 多官能エポキシ化合物 クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂 ^{*1} | - | - | - | 30 | 30 | 30 | - | - | 30 | - |
| フェノールノボラック型 エポキシ樹脂 ^{*2} | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 臭素化エポキシ樹脂 ^{*3} | 50 | 50 | 50 | 54 | 54 | 54 | 50 | 50 | 54 | 54 |
| フェノールノボラック樹脂 ^{*4} | 350 | 120 | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 | 370 | 340 | 340 |
| 硬化促進剤 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| トリフェニルホスフィン 1,8-ジブチルシクロ(5,4,0) ウンデセン ^{*5} | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 熱可塑性樹脂ポリマー ^{*6} エポノール E2600 ^{*6} エポノール E6000 ^{*6} ベクトラ A550 ^{*7} EPE 100 ^{*8} EPE 240 ^{*8} ロッドランIC-3000 ^{*9} | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ゴム成分 ^{*10} | - | - | - | 15 | - | 10 | - | 15 | - | - |
| 着色剤 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| カーボンブラック | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 顔料 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 三層化アンチモン ^{*11} | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| エポキシ樹脂化合物 ^{*11} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

〔注〕^{*1}: 住友化学工業株式会社、ESD 1831L (エポキシ当量: 180~210)
^{*2}: 日本化薬株式会社、(エポキシ当量: 170~200)
^{*3}: 日本化薬株式会社、(エポキシ当量: 270~300)
^{*4}: 大日本化学工業株式会社 (当量: 85~115)
^{*5}: 昭和シリカ粉末、(平均粒径: 3.5μ)
^{*6}: 住友化学工業株式会社
^{*7}: セラニクス (Celanese) 社製
^{*8}: 三井化学工業株式会社
^{*9}: エニチケミカル社
^{*10}: トーレー・シリコン社製
^{*11}: 住友化学工業株式会社、EP403

比較例3は流動性がわるく、各種評価用試片を作製することはできなかった。

また、えられた耐湿信頼性評価用モニターチップを用いて耐湿試験および半田ディップ後の耐クラック性試験を下記の方法により測定した。その結果を第3表に示す。

(耐湿信頼性試験)

PCI (Pressure Cooker Test)により 121℃、2気圧の条件で不良が発生するまでの時間を測定した。

(耐クラック性試験)

260℃の半田浴と-196℃の液体窒素へ各30秒間づつ15サイクル浸漬したのち、パッケージクラックの発生した試片数をカウントした。

〔以下余白〕

第2表からわかるように、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いたばあい、ガラス転移温度および熱膨張係数などの基本的特性や組成物の流動性を著しく変えることなくその強度を向上させることができ、しかも第3表からわかるように熱サイクル後の耐クラック性にも非常に優れていることがわかる。

〔発明の効果〕

以上のように本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、熱可塑性液晶ポリマーが添加されているので、優れた機械強度、熱サイクル後の耐クラック性、耐熱性および耐湿性を有するので、ICやLSIなどの半導体封止樹脂として好適に使用するという効果を奏する。

第 3 表

| 実施例番号 | | | | | | | 比較例 | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 |
| モニター素子の不良発生 時間〔時間〕 | 1100 | 1000 | 1100 | 1200 | 1100 | 1100 | 1100 | 1100 |
| クラック発生回数〔個〕 (試片数：20個) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 | 5 |

代 理 人 大 岩 増 雄

第1頁の続き

⑤Int. Cl. 4

識別記号 庁内整理番号

C 08 L 63/00
H 01 L 23/30

R-6835-5F

⑥発 明 者 森 脇 紀 元 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内